PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-156423**

(43)Date of publication of application : **22.06.1993**

(51)Int.Cl.

C23C 10/56
C22C 14/00
C23C 24/08

(21)Application number : **03-342149**

(22)Date of filing : **29.11.1991**

(71)Applicant : **NIPPON KARORAIZU KOGYO KK**

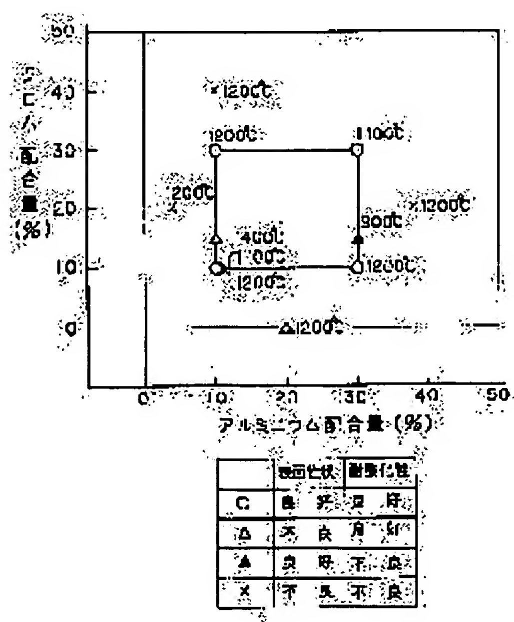
(72)Inventor : **SHAMOTO HIROYUKI**
MORIKAWA TAKASHI
YOSHIKAWA RIHEI
SUEYASU MASANOBU

(54) AL-CR COMPOSITE DIFFUSION COATING TREATING AGENT FOR TI ALLOY AND TREATMENT USING THE AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To execute the Al-Cr composite diffusion coating treatment of a Ti alloy and to improve its oxidation resistance by constituting the above treating agent of specific wt.% of aluminum powder, chromium powder, ammonium chloride and the balance sintering-preventive powder.

CONSTITUTION: The Al-Cr composite diffusion coating treating agent for the Ti alloy is constituted, by weight %, of 10 to 30% aluminum powder, 10 to 30% chromium powder, 0.5 to 5% ammonium chloride and the balance the sintering-preventive powder. The Ti alloy is embedded into this treating agent and is heated at 1000 to 1300°C in a nonoxidative atmosphere, by which the Al-Cr diffusion coating layer is formed on the surface of the Ti alloy. Al-Cr alloy powder is compounded in place of a part or the whole of the aluminum powder or chromium powder. As a result, a precision polishing stage is simplified or saved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	25.03.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2948004
[Date of registration]	02.07.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	02.07.2005

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] The aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent of Ti system alloy which consists of a 10 - 30wt% aluminium powder, a 10 - 30wt% chromium powder, a 0.5 - 5wt% ammonium chloride, and remainder sintering prevention powder.
[Claim 2] The aluminum-Cr compound diffusion coating approach of Ti system alloy characterized by forming an aluminum-Cr diffusion coating layer in the front face of the Ti system alloy concerned by laying Ti system alloy underground into the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent which consists of a 10 - 30wt% aluminium powder, a 10 - 30wt% chromium powder, a 0.5 - 5wt% ammonium chloride, and remainder sintering prevention powder, and heating at the temperature of 1000-1300 degrees C in a non-oxidizing atmosphere.
[Claim 3] The aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent according to claim 1 which replaces with some or all of an aluminium powder or chromium powder, and blends aluminum-Cr alloy powder into the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent concerned, or the aluminum-Cr compound diffusion coating approach of Ti system alloy according to claim 2.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] This invention relates to the art of heat-resistant Ti alloy which used the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent and its processing agent for forming an oxidation-resistant coat in the front face of Ti system alloy.
[0002]
[Description of the Prior Art] Ti alloy has small lightweight specific gravity, since a mechanical strength is high and corrosion resistance is good, it is widely used as a lightweight structural material and a corrosion resisting material, but in hot atmospheric air, the front face of Ti alloy oxidizes, and the oxide layer grows easily, and N and H are absorbed, and since it stiffens, service temperature is restricted to 500 degrees C or less. Then, in order to give the oxidation resistance of Ti alloy, aluminum enveloping layer is formed in front faces, such as unalloyed ti and Ti-6aluminum-4V alloy, the attempt using the oxidation depressor effect of aluminum enveloping layer is made, and the effectiveness that this aluminum enveloping layer mitigates hydrogen embrittlement is also accepted.
[0003] Moreover, there is a Ti-aluminum system alloy which contained aluminum 15 to 35% among the conventional heat-resistant Ti alloys, and usable oxidation resistance is shown in them in about 700-degree C atmospheric air. Although this alloy has an application suitable as a heat-resisting material in the stator vane stationary blade of a jet engine compressor, the blade for gas turbines for a generation of electrical energy, the turbine rotor for automobiles, etc., since heat-resistant temperature is low in addition, by laying underground and heating this alloy ingredient to the powder containing aluminium powder, aluminum enveloping layer is formed in that alloy front face, and the attempt which raises oxidation resistance by three layer of TiAl(s) is made (JP,1-111858,A).
[0004]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] TiAl3 formed by aluminum diffusion coating processing in elevated-temperature air 900 degrees C or more although oxidation resistance can be improved and service temperature could be made high by covering aluminum enveloping layer into Ti system alloy containing a high aluminum-Ti alloy The oxide film of a layer is TiAl3, in order that adhesion may not be enough and may repeat exfoliation and playback. Since oxidation of a layer continues advancing, it is not enough as a heat-resisting material.
[0005] Conventionally, chiefly, although aluminum enveloping layer of Ti system alloy front face lays Ti system alloy ingredient underground into the processing agent which consists of aluminium powder, alumina powder, and an ammonium chloride and is formed in an elevated temperature by the diffusion coating approach which carries out long duration heating maintenance Usually by this approach, surface deterioration was produced on the surface of the enveloping layer, and it was uneconomical in order to need many chipping allowances of the surface polish for acquiring a smooth side in a precision heatproof member, therefore to make aluminum enveloping layer thick beyond the need. moreover, the components of a configuration with a complicated turbine rotor etc. -- receiving -- since precise surface polish processing is very difficult -- a front face -- the smooth enveloping layer needed to be formed.

[0006] Artificers improved the calorize processing by the conventional powder method for heat-resisting steel, and already proposed how aluminum diffusion coating processing agent which mixed chromium powder to the aluminium powder performs diffusion coating processing (Japanese Patent Application No. 3-99500). This approach forms a smooth and homogeneous calorize layer by mixing chromium powder to aluminium powder.
[0007] aluminum diffusion coating processing agent in which this invention contains the above-mentioned Cr powder -- other Ti-aluminum alloy and Ti system alloy -- applying -- oxidation resistance and a front face -- the knowledge which improves description tends to be acquired and it is going to offer the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent and its diffusion coating art for manufacture of the aluminum-Cr diffusion coating Ti system alloy excellent in oxidation resistance.
[0008]
[Means for Solving the Problem] The aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent of Ti system alloy of this invention is characterized by consisting of 10 - 30wt% aluminium powder, a 10 - 30wt% chromium powder, a 0.5 - 5wt% ammonium chloride, and a remainder sintering inhibitor.
[0009] Moreover, the aluminum-Cr compound diffusion coating approach of Ti system alloy of this invention lays Ti system alloy underground into the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent which consists of 10 - 30wt% aluminium powder, a 10 - 30wt% chromium powder, a 0.5 - 5wt% ammonium chloride, and a remainder sintering inhibitor, and is characterized by heating at the temperature of 1000-1300 degrees C in a non-oxidizing atmosphere.
[0010] The aluminium powder and chromium powder in the above-mentioned aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent may substitute an aluminum-Cr alloy for the part or all. In this case, the amount of aluminum and the amount of Cr(s) in the aluminum-Cr alloy concerned are added to aluminium powder and chromium powder, respectively, and it is adjusted so that it may go into the above-mentioned presentation-among processing agent range.
[0011]
[Function] When the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent containing aluminium powder and chromium powder performs diffusion coating processing on the front face of Ti alloy, at the temperature of 1000-1300 degrees C A part fuses aluminium powder and chromium powder, they serve as an aluminum-Cr alloy melt drop, the remainder lives together as an aluminum-Cr alloy solid-state, and an aluminum-Cr alloy melt drop and an aluminum-Cr alloy solid-state react with an ammonium chloride. $AlCl_3$ of a gas $CrCl_2$ It generates, and aluminum and Cr deposit on Ti alloy front face from these gases, spreading diffusion is carried out and an aluminum-Cr diffusion coating layer is formed. $TiAl_2$ which the amount of aluminum deposits to Ti alloy front face was reduced, and raised aluminum diffusion rate inside Ti alloy, and contained Cr by high temperature processing further in the aluminum-Cr diffusion coating layer by reducing aluminum activity by combination of Cr to the inside of the processing agent concerned The enveloping layer or $TiAl_3$ of phase single phase It is a phase to a surface layer $TiAl_2$ The enveloping layer of two phases which made the phase the inner layer is formed.
[0012] When not blending chromium into the processing agent concerned, only aluminum liquid phase of a low-melt point point generates, and it is the gaseous phase $AlCl_3$ with a high partial pressure. Since it moves to an alloy front face so much, it is $TiAl_3$ of a front face. A phase and $TiAl_2$ Although the crystal grain of a phase makes it big and rough and surface roughness becomes large By blending chromium powder, aluminum activity in aluminum-Cr melt and a solid-state falls, and it is $CrCl_2$. It is $AlCl_3$ by generation. A partial pressure is reduced and it is $TiAl_3$. Crystal grain, such as a phase, is made detailed and a front face is made smooth. $TiAl_3$ Cr contained in a phase may also be participating in detailed-ization.
[0013] Moreover, $TiAl_3$ in an aluminum-Cr diffusion coating layer Little ** rare ** Cr is $TiAl_3$ of the enveloping layer concerned to a phase. Since the oxidation rate of a layer is reduced remarkably, the oxidation resistance of Ti system alloy is improved. However, if it becomes high at about 8% or more of the Cr concentration in an enveloping layer concerned, oxidation resistance will get worse on the contrary. That is, spreading diffusion of the combination of the chromium powder in the processing agent concerned is carried out to the function to carry out homogenization smoothing of the aluminum-

Cr diffusion coating layer front face of Ti alloy, and to prevent surface roughness, and an aluminum-Cr diffusion coating layer, it raises Cr concentration, and has the function to improve oxidation resistance.
[0014] Although the amount of aluminium powder in the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent of this invention needs to secure 10 - 30%, at the less than 10% of the amounts of aluminium powder, dispersion produces an aluminum-Cr diffusion coating layer in surface section thickness thinly, and oxidation resistance is not acquired. Moreover, if it exceeds 30%, the surface dry area of an aluminum-Cr diffusion coating layer will arise, and a smooth side will not be acquired.
[0015] Moreover, although the chromium powder volume in the processing agent concerned needs 10 - 30%, at less than 10%, in an aluminum-Cr diffusion coating layer, an aluminum-Cr diffusion coating layer will be in a porous surface deterioration condition, and it will be contained [do not diffuse Cr,], and oxidation resistance falls. If chromium powder volume exceeds 30%, Cr concentration in an aluminum-Cr diffusion coating layer will rise, and surface deterioration will arise on a front face, and it will become porosity near the front face, and oxidation resistance will be got worse.
[0016] The sintering inhibitor in an aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent works as support which distributes suitably and supports Ti alloy ingredient made distribute the melt drop and solid-state grain of an aluminum-Cr alloy homogeneity and laid underground. This sintering inhibitor has good alumina powder.
[0017] Moreover, it works as mentioned above as a migration object to Ti system alloy front face of aluminum and Cr, using an ammonium chloride as the fusing agent which carries out melting removal of the oxide affix of Ti alloy ingredient front face, and the loadings are made into 0.5 - 5%. If it blends exceeding 5%, since an ammonium chloride is sublimated and produces loss, it is not suitable.
[0018] If the temperature of aluminum-Cr compound diffusion coating processing is suitable and is lower than the processing temperature of 1000 degrees C, since aluminum and Cr will not fully be spread from Ti alloy front face but the aluminum-Cr compound diffusion coating layer formed will become thin, sufficient oxidation resistance is not acquired. [of the range of 1000 degrees C - 1300 degrees C] Moreover, if it exceeds 1300 degrees C, an aluminum-Cr alloy solid-state and the powder of a sintering inhibitor will adhere to Ti alloy front face, surface deterioration will be produced, and a smooth front face will not be obtained.
[0019]
[Example] The loadings of the aluminium powder of an aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent and chromium powder were changed, aluminum-Cr compound diffusion coating processing was performed into the Ti-aluminum alloy, and the trial which forms an aluminum-Cr diffusion coating layer was performed.
[0020] Aluminium powder was adjusted 5 to 40%, and it adjusted chromium powder in 0 - 40% of range, and the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent considered the ammonium chloride as 0.5% of fixed combination, and prepared it as a sintering inhibitor of the remainder using alumina powder.
[0021] The Ti-34wt%aluminum alloy for heatproofs was used for Ti alloy, and, as for the test specimen, it was processed into the piece of a trial of a cylindrical configuration with a diameter [of 8mm], and a die length of 10mm.
[0022] The above-mentioned aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent was inserted in the steel container, and the above-mentioned piece of a trial was laid underground into the processing agent concerned, and it heated in temperature of 900 degrees C - 1400 degrees C, it held in argon atmosphere gas for 10 hours, and aluminum-Cr compound diffusion coating processing was performed.
[0023] The shape of front planarity of the piece of a trial after this processing was observed, the thickness of an aluminum-Cr diffusion coating layer was measured by microscope observation of that cross section, and surface aluminum concentration and Cr concentration were further measured by EPMA.
[0024] The enveloping layer front face of the piece of a trial after aluminum-Cr compound diffusion coating processing had what presents a surface deterioration-like split face, and the thing which presents a beautiful smooth side. Then, the enveloping layer front face of the piece of a trial was observed with

the scanning electron microscope (SEM). Although drawing 2 (A) is the SEM photograph of the piece of a trial (sample number 1) which presented the split face, the granular object of about 100 micrometers of big and rough grain length projected and distributed over the front face is observed. Although the piece of a trial (sample number 2) of this drawing (B) has produced surface deterioration on the piece front face of a trial, a surface granular object is an example made detailed. This drawing (C) is the SEM photograph of the front planar good piece of a thing trial (sample number 10) which does not have surface deterioration, and has made the surface granular object minute with the particle size of 2 micrometers or less. It turned out that precise smoothing of the front face of the piece of a trial is carried out, so that the granular object on this front face of an enveloping layer made it detailed from the SEM observation result. That is, it depends for the shape of front planarity after aluminum-Cr compound diffusion coating processing on the particle size of a surface granular object.
[0025] Next, heating maintenance of the above-mentioned piece of a trial which carried out aluminum-Cr compound diffusion coating processing was carried out at the temperature of 1000 degrees C among atmospheric air for 100 hours, the anti-oxidation sex test was carried out, from the weight difference before and behind heating of the piece of a trial, oxidation increase in quantity was computed and the oxidation resistance of an aluminum-Cr diffusion coating layer was evaluated. The test result was collectively shown in Table 1.
[0026]
[Table 1]

試料番号	処理剤量		処理温度	Ａｌ－Ｃｒ拡散被覆層				＊酸化増量 mg/cm²
	Al粉	Cr粉		Al濃度	Cr濃度	層厚	表面	
1	20%	0%	1200 ℃	62.0%	0 %	180 μm	荒	4.8
2	10	40	1200	41.5	9.8	40	荒	25
3	5	20	1200	39.5	2	55	不均質	36
4	40	20	1200	63.2	0.8	140	荒	8.9
5	30	15	900	58.4	0	15	良	10.5
6	10	15	1400	57.0	1.8	160	荒	4.9
7	10	10	1100	57.8	0.5	60	良	3.0
8	10	10	1200	52.8	2.8	90	良	0.3
9	30	10	1200	60.0	0.8	140	良	1.0
１０	10	30	1200	51.1	4.9	60	良	0.8
１１	30	30	1100	62.2	8.9	100	良	3.3

＊１０００℃×１００時間大気中加熱

[0027] Moreover, it is drawing 1 which illustrated the shape of front planarity, and oxidation resistance in the relation between the amount of aluminium powder in an aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent, and chromium powder volume. the inside of drawing -- oxidation increase-in-quantity 5 mg/cm2 It had the following and it was judged that oxidation resistance was good.
[0028] The range surrounded as the continuous line in drawing 1 is the combination range of the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent of this invention. In the temperature of

1000-1300 degrees C, the shape of front planarity and oxidation-resistant both sides show that this combination range of a processing agent is good.
[0029] Next, it replaces with the whole quantity of aluminium powder and chromium powder, and the example which used the aluminum-Cr alloy powder is shown. 40%, 0.5% of ammonium chlorides and remainder alumina powder were blended, and the aluminum-Cr alloy powder (75% of aluminum contents, 25% of Cr contents) was made into the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent. This combination of an aluminum-Cr alloy powder is equivalent to combination of 30% of aluminium powder, and 10% of chromium powder.
[0030] The piece of a trial with a diameter [of 8mm] and a die length of 10mm of a Ti-34wt% aluminum alloy was laid under this processing agent, aluminum-Cr compound diffusion coating processing of 1200 degree-Cx 10 hours was performed to it, and the anti-oxidation sex test of 1000 degree-Cx 100 hours was performed to it after that. although a result is shown in Table 2 -- the front face of an aluminum-Cr compound diffusion coating layer -- description and oxidation resistance -- all are good.
[0031]
[Table 2]

試料番号	AlCr合金粉		処理温度	Al－Cr拡散被覆層				*酸化増量 mg/cm²
	Al量	Cr量		Al濃度	Cr濃度	層厚	表面	
21	30%	10%	1200℃	60.4%	1.0%	150μm	良	1.0

＊1000℃×100時間大気中加熱

[0032]
[Effect of the Invention] If aluminum-Cr compound diffusion coating processing of Ti system alloy is carried out by the aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent which blended the chromium powder of this invention, oxidation resistance is improved by the aluminum-Cr diffusion coating layer containing Cr of Ti system alloy, and the maximum service temperature can be raised to 1050 degrees C in aluminum alloy Ti-14 to 36%.
[0033] Even if it does not carry out surface polish at all in using it, for example as a turbine blade since it can perform easily using an aluminum-Cr diffusion coating layer front face as the front face which cannot finish being smooth at coincidence Even when it can be used, without reducing the rotation effectiveness of a turbine and carries out surface precision polish A chipping allowance can be made thin, since it is not necessary to thicken an aluminum-Cr diffusion coating layer beyond the need, diffusion coating down stream processing can be simplified, and a precision polish process can be simplified or skipped.

[Translation done.]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]
[Drawing 1] Drawing showing the relation of oxidation increase in quantity of the anti-oxidation sex test with the shape of the amount of aluminium powder in an aluminum-Cr compound diffusion coating processing agent, chromium powder volume, and front planarity after diffusion coating processing.
[Drawing 2] (A), (B), and (C) are a metal texture photograph (all scale-factor; 70) according respectively to the scanning electron microscope of the diffusion coating layer front face of the test piece after the aluminum-Cr compound diffusion coating processing processing about sample numbers 1, 2, and 10.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平5－156423

(43)公開日　平成５年(1993)６月22日

(51)Int.Cl.⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
Ｃ２３Ｃ　10/56		8116－4K		
Ｃ２２Ｃ　14/00	Z	8825－4K		
Ｃ２３Ｃ　24/08	B			

審査請求　未請求　請求項の数３（全　６　頁）

(21)出願番号　特願平3－342149

(22)出願日　平成３年(1991)11月29日

(71)出願人　591104169
日本カロライズ工業株式会社
大阪府大阪市淀川区西中島７丁目４番21号

(72)発明者　社本　裕幸
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者　森川　隆
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者　吉川　利平
滋賀県甲賀郡甲西町大池町８番地　日本カロライズ工業株式会社内

(74)代理人　弁理士　松野　英彦

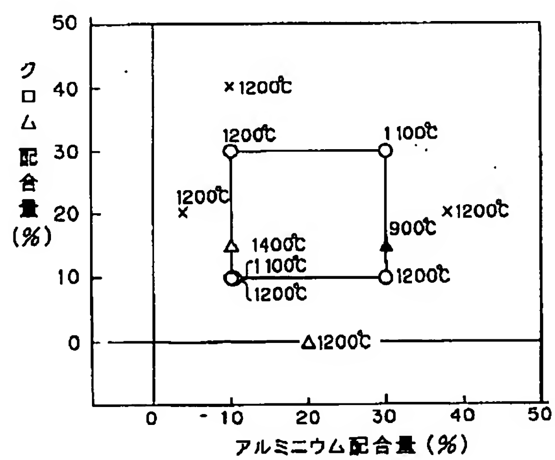
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　Ｔｉ系合金のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤及びその処理法

(57)【要約】

【目的】　一般に、Ｔｉ系合金は耐熱性に劣るが、表面にＡｌ拡散被覆層を形成した合金が耐酸化性の向上に有効であり、特に耐熱性に優れたＴｉ－１４～３６％Ａｌ合金にＡｌ拡散被覆層をを形成して、耐酸化性を改善する試みがなされている。しかし精密な耐熱部材として利用するには、さらに耐酸化性と被覆層の表面性状の改善が必要となっている。

【構成】　Ａｌ粉１０～３０％、Ｃｒ粉１０～３０％、塩化アンモニウム０．５～５％及びアルミナ粉残部からなるＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤によって、１０００～１３００℃の温度でＴｉ系合金の表面に拡散被覆処理を行う。処理剤中のＣｒの存在により、合金被覆層の表面が平滑化し、同時に耐酸化性を使用温度１０５０℃にまで向上する。



	表面性状	耐酸化性
○	良　好	良　好
△	不　良	良　好
▲	良　好	不　良
×	不　良	不　良

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　１０～３０ｗｔ％のアルミニウム粉末と１０～３０ｗｔ％のクロム粉末と０．５～５ｗｔ％の塩化アンモニウムと残部焼結防止粉末とから成るＴｉ系合金のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤。

【請求項2】　１０～３０ｗｔ％のアルミニウム粉末と１０～３０ｗｔ％のクロム粉末と０．５～５ｗｔ％の塩化アンモニウムと残部焼結防止粉末とからなるＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤中にＴｉ系合金を埋設し、非酸化性雰囲気中で１０００～１３００℃の温度で加熱することにより、当該Ｔｉ系合金の表面にＡｌ－Ｃｒ拡散被覆層を形成することを特徴とするＴｉ系合金のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理法。

【請求項3】　当該Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤中に、アルミニウム粉末もしくはクロム粉末の一部もしくは全部に代えて、Ａｌ－Ｃｒ合金粉末を配合する請求項１記載のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤又は請求項２記載のＴｉ系合金のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、Ｔｉ系合金の表面に耐酸化性被膜を形成するためのＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤とその処理剤を使用した耐熱性Ｔｉ合金の処理方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】Ｔｉ合金は、比重が小さく軽量で、機械的強度が高く耐食性が良好であるため、軽量の構造材料として、また耐食性材料として広く利用されているが、高温の大気中では、Ｔｉ合金の表面が酸化し、その酸化物層が容易に成長し、またＮやＨを吸収して、脆化するので、使用温度は５００℃以下に限られる。そこで、Ｔｉ合金の耐酸化性を付与するため、純ＴｉやＴｉ－６Ａｌ－４Ｖ合金等の表面にＡｌ被覆層を形成して、Ａｌ被覆層の酸化抑制効果を利用する試みがなされており、このＡｌ被覆層が水素脆性を軽減する効果も認められている。

【０００３】また、従来の耐熱性Ｔｉ合金には、１５～３５％Ａｌを含有したＴｉ－Ａｌ系合金があり、約７００℃の大気中で使用可能な耐酸化性を示す。この合金は、ジエットエンジン圧縮機のステータベーン静翼や発電用ガスタービン用ブレード、自動車用のタービンロータなどに耐熱材料として好適な用途があるが、なお耐熱温度が低いので、アルミニウム粉を含む粉末にこの合金材料を埋設して加熱することにより、その合金表面にＡｌ被覆層を形成して、$TiAl_3$層により耐酸化性を向上させる試みがなされている（特開平１－１１１８５８号）。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】高Ａｌ－Ｔｉ合金を含むＴｉ系合金にＡｌ被覆層を被覆することによって耐酸化性を改善し、使用温度を高くすることができるが、９００℃以上の高温空気中では、Ａｌ拡散被覆処理で形成された$TiAl_3$層の酸化皮膜は密着性が充分でなく、剥離と再生を繰り返すために$TiAl_3$層の酸化は進行し続けるので、耐熱材料としては十分ではない。

2

【０００５】Ｔｉ系合金表面のＡｌ被覆層は、従来専ら、アルミニウム粉、アルミナ粉及び塩化アンモニウムからなる処理剤中にＴｉ系合金材料を埋設して、高温に長時間加熱保持する拡散被覆処理法により形成されるが、この方法では、被覆層の表面に肌荒れを生じるのが普通で、精密耐熱部材では、平滑面を得るための表面研磨の削り代を多く必要とし、従って、Ａｌ被覆層を必要以上に厚くするため不経済であった。また、タービンロータ等の複雑な形状の部品に対しては、精密な表面研磨加工が非常に困難であるため、表面平滑な被覆層の形成が必要であった。

【０００６】発明者らは、既に、耐熱鋼を対象にして、従来の粉末法によるカロライズ処理を改良して、アルミニウム粉末にクロム粉末を混合したＡｌ拡散被覆処理剤により拡散被覆処理を行う方法を提案した（特願平３－９９５００）。この方法は、アルミニウム粉にクロム粉末を混合することにより、平滑で均質なカロライズ層を形成するものである。

【０００７】本発明は、上記のＣｒ粉末を含むＡｌ拡散被覆処理剤を、Ｔｉ－Ａｌ合金その他Ｔｉ系合金に適用して耐酸化性と表面性状を改善する知見を得て、耐酸化性にすぐれたＡｌ－Ｃｒ拡散被覆Ｔｉ系合金の製造のためのＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤及びその拡散被覆処理方法を提供しようとするものである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】本発明のＴｉ系合金のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤は、１０～３０ｗｔ％のアルミニウム粉と１０～３０ｗｔ％のクロム粉末と０．５～５ｗｔ％の塩化アンモニウムと残部焼結防止剤とから成ることを特徴としている。

【０００９】また、本発明のＴｉ系合金のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理法は、１０～３０ｗｔ％のアルミニウム粉と１０～３０ｗｔ％のクロム粉末と０．５～５ｗｔ％の塩化アンモニウムと残部焼結防止剤とから成るＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤中にＴｉ系合金を埋設し、非酸化性雰囲気中で１０００～１３００℃の温度で加熱することを特徴とするものである。

【００１０】上記Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤中のアルミニウム粉とクロム粉は、その一部又は全部をＡｌ－Ｃｒ合金に代替してもよい。この場合は当該Ａｌ－Ｃｒ合金中のＡｌ量及びＣｒ量を、それぞれアルミニウム粉及びクロム粉に加算して、上記処理剤中組成範囲に入るように調整される。

【００１１】

【作用】アルミニウム粉とクロム粉とを含むＡｌ－Ｃｒ

複合拡散被覆処理剤によりＴｉ合金の表面に拡散被覆処理を行うと、１０００～１３００℃の温度では、アルミニウム粉とクロム粉は、一部は溶融してＡｌ－Ｃｒ合金融液滴となり、残部はＡｌ－Ｃｒ合金固体として共存し、Ａｌ－Ｃｒ合金融液滴とＡｌ－Ｃｒ合金固体とが塩化アンモニウムと反応して、気体の$AlCl_3$と$CrCl_2$を生成し、これら気体からＡｌ及びＣｒがＴｉ合金表面に析出し拡散移動して、Ａｌ－Ｃｒ拡散被覆層を形成する。Ａｌ－Ｃｒ拡散被覆層中では、当該処理剤中へのＣｒの配合により、Ａｌ活量を低下させることにより、Ｔｉ合金表面へのＡｌ析出量を低下させ、更に高温処理により、Ｔｉ合金内部へのＡｌ拡散速度を高めて、Ｃｒを含有した$TiAl_2$相単相の被覆層又は$TiAl_3$相を表面層に$TiAl_2$相を内層とした２相の被覆層を形成する。

【００１２】当該処理剤中にクロムを配合しない場合は、低融点のＡｌ液相のみが生成し、分圧の高い気相$AlCl_3$が多量に合金表面に移動するので、表面の$TiAl_3$相と$TiAl_2$相の結晶粒が粗大化して、表面粗さが大きくなるが、クロム粉を配合することにより、Ａｌ－Ｃｒ融液及び固体中のＡｌ活量が低下し且つ$CrCl_2$の生成により$AlCl_3$の分圧を低下させ、$TiAl_3$相などの結晶粒を微細化し、表面を平滑にする。$TiAl_3$相に含まれるＣｒも微細化に関与しているのかも知れない。

【００１３】また、Ａｌ－Ｃｒ拡散被覆層中の$TiAl_3$相に少量含まれるＣｒは、当該被覆層の$TiAl_3$層の酸化速度を著しく低下させるので、Ｔｉ系合金の耐酸化性を改善する。但し、当該被覆層中Ｃｒ濃度約８％以上に高くなると返って耐酸化性は悪化する。即ち、当該処理剤中のクロム粉末の配合は、Ｔｉ合金のＡｌ－Ｃｒ拡散被覆層表面を均質化平滑化して表面荒を防止する機能とＡｌ－Ｃｒ拡散被覆層に拡散移動して、Ｃｒ濃度を高め、耐酸化性を改善する機能とを有するのである。

【００１４】本発明のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤中のアルミニウム粉量は１０～３０％を確保する必要があるが、アルミニウム粉量１０％未満ではＡｌ－Ｃｒ拡散被覆層は、薄くかつ表面部厚みにばらつきが生じて、耐酸化性が得られない。また３０％を超えると、Ａｌ－Ｃｒ拡散被覆層の表面荒れが生じ、平滑面が得られない。

【００１５】また当該処理剤中のクロム粉量は１０～３０％を必要とするが、１０％未満では、Ａｌ－Ｃｒ拡散被覆層が多孔性の肌荒れ状態となり、またＡｌ－Ｃｒ拡散被覆層中にＣｒが拡散せず含まれないこととなり、耐酸化性が低下する。クロム粉量が３０％を超えると、Ａｌ－Ｃｒ拡散被覆層中のＣｒ濃度が上昇して表面に肌荒れが生じ、且つ表面近傍が多孔性となって、耐酸化性を悪化する。

【００１６】Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤中の焼結防止剤は、Ａｌ－Ｃｒ合金の融液滴や固体粒を均一に分散させ、且つ、埋設されたＴｉ合金材料を適当に分散して担持する担持体として働く。この焼結防止剤はアルミナ粉がよい。

【００１７】また塩化アンモニウムは、Ｔｉ合金材料表面の酸化物付着物を溶融除去する融剤として、また上述のように、ＡｌとＣｒのＴｉ系合金表面への移送体として働き、その配合量は０．５～５％とする。５％を超えて配合すると塩化アンモニウムは昇華して、損失を生じるので適当ではない。

【００１８】Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理の温度は、１０００℃～１３００℃の範囲が適当であって、処理温度１０００℃より低いと、Ｔｉ合金表面からＡｌ及びＣｒが十分に拡散せず、形成されるＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆層が薄くなるので、十分な耐酸化性が得られない。また１３００℃を超えると、Ａｌ－Ｃｒ合金固体や焼結防止剤の粉末が、Ｔｉ合金表面に付着して、肌荒れを生じ、平滑表面が得られない。

【００１９】

【実施例】Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤のアルミニウム粉及びクロム粉の配合量を変えて、Ｔｉ－Ａｌ合金にＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理を行い、Ａｌ－Ｃｒ拡散被覆層を形成する試験を行った。

【００２０】Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤は、アルミニウム粉を５～４０％、クロム粉を０～４０％の範囲で調整し、塩化アンモニウムを０．５％の一定の配合とし、残部の焼結防止剤として、アルミナ粉末を使用して調製した。

【００２１】供試材は、Ｔｉ合金には、耐熱用のＴｉ－３４ｗｔ％Ａｌ合金を使用し、直径８ｍｍ、長さ１０ｍｍの円柱状形状の試片に加工した。

【００２２】上記Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤を鋼製容器に装入して、上記の試片を当該処理剤中に埋設し、９００℃～１４００℃の温度に加熱しアルゴン雰囲気ガス中で１０時間保持して、Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理を行った。

【００２３】この処理後の試片の表面性状を観察し、その断面の顕微鏡観察により、Ａｌ－Ｃｒ拡散被覆層の厚みを測定し、さらにＥＰＭＡにより表面のＡｌ濃度とＣｒ濃度を測定した。

【００２４】Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理後の試片の被覆層表面は肌荒れ状の粗面を呈するものと綺麗な平滑面を呈するものとがあった。そこで、試片の被覆層表面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察した。図２（Ａ）は、粗面を呈した試片（試料番号１）のＳＥＭ写真であるが、表面に突出分布した粗大な粒長約１００μｍの粒状物が観察される。同図（Ｂ）の試片（試料番号２）は、試片表面に肌荒れを生じているが、表面粒状物は微細化している例である。同図（Ｃ）は肌荒れのない表面性状の良好なの試片（試料番号１０）のＳＥＭ写真で、表面の粒状物は粒径２μｍ以下で細密化している。

ＳＥＭ観察結果からこの被覆層表面の粒状物が微細化するほど試片の表面は緻密平滑化することが判った。即ち、Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理後の表面性状は表面の粒状物の粒径に依存している。

【００２５】次に、Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理をした上記試片を大気中１０００℃の温度で１００時間加熱保＊＊持して、耐酸化性試験を実施し、その試片の加熱前後の重量差から、酸化増量を算出して、Ａｌ－Ｃｒ拡散被覆層の耐酸化性を評価した。試験結果をまとめて表１に示した。

【００２６】

【表１】

試料番号	処理剤量 Al粉	処理剤量 Cr粉	処理温度	Al－Cr拡散被覆層 Al濃度	Cr濃度	層厚	表面	＊酸化増量 mg/cm²
1	20%	0%	1200 ℃	62.0%	0 %	180μm	荒	4.8
2	10	40	1200	41.5	9.8	40	荒	25
3	5	20	1200	39.5	2	55	不均質	36
4	40	20	1200	63.2	0.8	140	荒	8.9
5	30	15	900	58.4	0	15	良	10.5
6	10	15	1400	57.0	1.8	160	荒	4.9
7	10	10	1100	57.8	0.5	60	良	3.0
8	10	10	1200	52.8	2.8	90	良	0.3
9	30	10	1200	60.0	0.8	140	良	1.0
１０	10	30	1200	51.1	4.9	60	良	0.8
１１	30	30	1100	62.2	8.9	100	良	3.3

＊１０００℃×１００時間大気中加熱

【００２７】また、表面性状と耐酸化性をＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤中のアルミニウム粉量とクロム粉量の関係において図示したものが図１である。図中で、酸化増量５ｍｇ／ｃｍ² 以下をもって、耐酸化性良好と判断した。

【００２８】図１中に実線で囲んだ範囲が、本発明のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤の配合範囲である。１０００～１３００℃の温度において、表面性状と耐酸化性の両面から処理剤のこの配合範囲がよいことが判る。

【００２９】次に、アルミニウム粉とクロム粉の全量に代えて、Ａｌ－Ｃｒ合金粉を使用した実施例を示す。Ａｌ－Ｃｒ合金粉（Ａｌ含有量７５%、Ｃｒ含有量２５ ※※%）を４０%、塩化アンモニウム０．５%、残部アルミナ粉を配合して、Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤とした。Ａｌ－Ｃｒ合金粉のこの配合は、アルミニウム粉３０%、クロム粉１０%の配合に相当する。

【００３０】この処理剤に、直径８ｍｍ、長さ１０ｍｍのＴｉ－３４ｗｔ%Ａｌ合金の試片を埋設して、１２００℃×１０時間のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理を行い、その後、１０００℃×１００時間の耐酸化性試験を行った。結果を表２に示すが、Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆層の表面性状及び耐酸化性いずれも良好である。

【００３１】

【表２】

試料番号	AlCr合金粉 Al量	AlCr合金粉 Cr量	処理温度	Al－Cr拡散被覆層 Al濃度	Cr濃度	層厚	表面	＊酸化増量 mg/cm²
２１	30%	10%	1200℃	60.4%	1.0%	150μm	良	1.0

＊１０００℃×１００時間大気中加熱

【００３２】

【発明の効果】本発明のクロム粉末を配合したＡｌ－Ｃ★★ｒ複合拡散被覆処理剤により、Ｔｉ系合金のＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理を実施すれば、Ｔｉ系合金のＣｒを含

有するＡｌ－Ｃｒ拡散被覆層により、耐酸化性が改善され、Ｔｉ－１４～３６％Ａｌ合金においては、その最高使用温度を１０５０℃まで高めることができる。

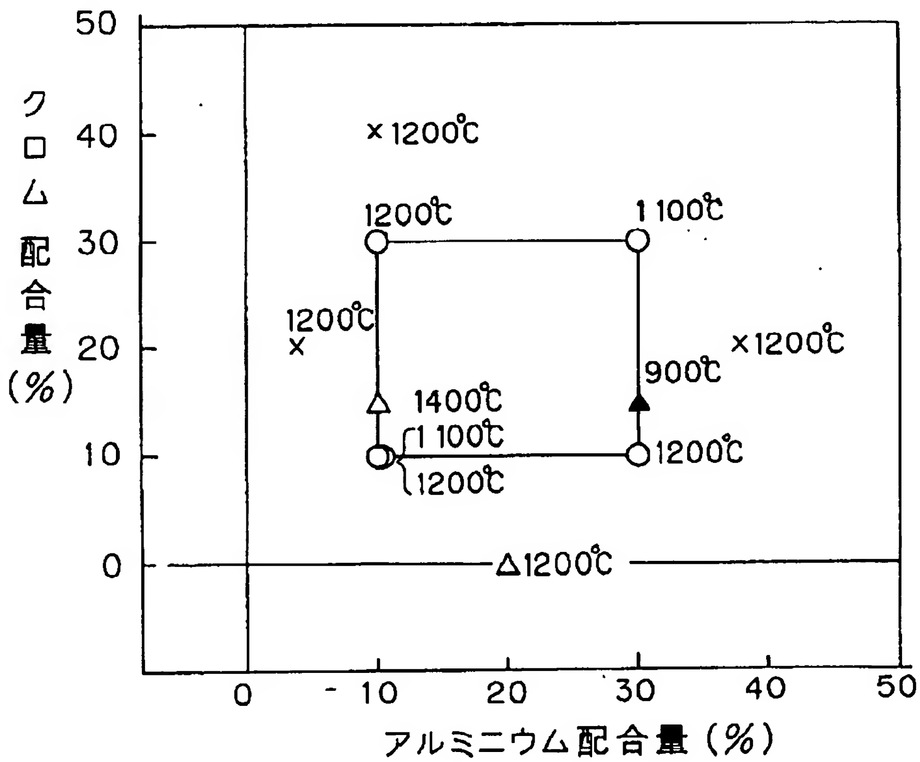
【００３３】同時にＡｌ－Ｃｒ拡散被覆層表面は平滑なきれいな表面とすることが容易にできるから、例えばタービンブレードとして使用する場合には何ら表面研磨をしなくても、タービンの回転効率を低下させることなく使用でき、また表面の精密研磨を実施する場合でも、削り代を薄くすることができ、必要以上にＡｌ－Ｃｒ拡散被覆層を厚くする必要がないから拡散被覆処理工程を簡素化し、精密研磨工程を簡素化または省略することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】Ａｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理剤中のアルミニウム粉量とクロム粉量及び拡散被覆処理後の表面性状と、耐酸化性試験の酸化増量の関係を示す図。

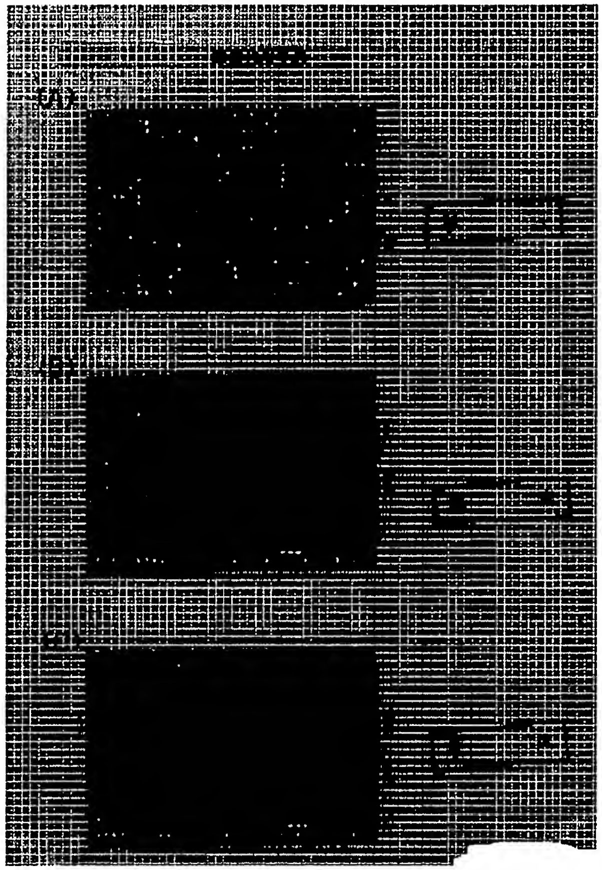
【図２】（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）は、それぞれ、試料番号１、２及び１０についてのＡｌ－Ｃｒ複合拡散被覆処理処理後の試験片の拡散被覆層表面の走査型電子顕微鏡による金属組織写真（いずれも倍率；７０）。

【図１】



	表面性状	耐酸化性
○	良　好	良　好
△	不　良	良　好
▲	良　好	不　良
×	不　良	不　良

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者　末安　正信
滋賀県甲賀郡甲西町大池町８番地　日本カロライズ工業株式会社内